

## 明 細 書

スルホン酸化芳香族ポリエーテル、その製造方法及び電解質膜

### 技術分野

- [0001] 本発明は、新規なスルホン酸化芳香族ポリエーテル、その製造方法及び電解質膜に関する。

### 背景技術

- [0002] 燃料電池は、酸素と水素の化学反応エネルギーを直接電気エネルギーに変換する発電装置であり、温室ガスや有害物質を発生しないクリーンな次世代エネルギー源として有望視されている。特に、固体高分子形燃料電池(PEFC)やメタノール直接型燃料電池(DMFC)は小型軽量化が可能で、電気自動車や家庭用、携帯機器用の電源として最も適している。
- [0003] PEFCやDMFCは通常80℃以下の温度で運転されるが、高性能化のためには、触媒活性、触媒被毒、廃熱利用の点から120℃以上で運転することが望ましい。PEFCやDMFCに用いられる電解質膜は、湿潤状態でプロトンのみを透過するイオン交換膜である。現在では主にフッ素系電解質膜(パーフルオロアルキルスルホン酸高分子であるナフィオン、アシプレックス、フレミオン等の膜)が用いられている。しかしながら、100℃以上でのプロトン伝導度と膜強度が低下してしまうため、高温運転に用いることはできない。また、燃料ガスの透過、高コストなどの問題点もあり、これらが燃料電池の高性能化を阻んでいる大きな原因となっている。
- [0004] このような問題を解決するため、芳香族高分子に強酸性基を導入し電解質膜とする検討がなされている。耐熱性、耐酸化性、機械強度、コスト、および置換基導入の容易さの点から、芳香族ポリエーテルが基本骨格として有望な構造の一つとして考えられる。これまでに数多くの芳香族ポリエーテル電解質が開発されているが、例えば、スルホン酸基を持つポリエーテルスルホン(特開2003-31232)、ポリエーテルケトン(特開平06-49202)などが報告されているが、100℃以上での伝導特性や酸化・加水分解安定性は充分でない。
- [0005] フルオレニルジフェニレン基、フェニルメチンジフェニレン基、などの嵩高い芳香族

基を持つポリエーテル高分子にスルホン酸基を導入した電解質が報告されている(特開2003-147074、特開2003-147076)。しかし、スルホン酸基が主鎖・側鎖どちらにも置換されており、耐久性は65℃の水中での3日間における形態変化を観察しているのみで、本質的な解決はなされていない。

- [0006] プロトン伝導度を増大させるためにはスルホン酸基の導入量を多くしなければならないが、スルホン酸基の導入量の増加に伴って安定性が低下してしまう。特に、高分子主鎖にスルホン酸基が導入されると加水分解性の低下が著しい。従って、これまで電解質膜でプロトン伝導性と加水分解安定性を両立させることは極めて困難であった。

#### 発明の簡単な説明

- [0007] 上記事情に鑑みて、本発明の課題は、燃料電池の高出力化を図るために燃料電池の電解質に好適なスルホン酸化芳香族ポリエーテル及びその製造方法を提供することである。更に本発明は、そのスルホン酸化芳香族ポリエーテルを用いた、優れた電解質膜を提供することを課題とする。
- [0008] 上記課題を解決する目的で、本発明者らは耐熱性・耐化学安定性に優れる芳香族ポリエーテルにイオン性官能基、即ちスルホン酸基を導入することを試みた。それによって低コストで耐久性に優れるプロトン伝導性膜とすることができると考えられる。本発明者らは鋭意研究を行った結果、側鎖のフルオレニル基にのみスルホン酸基を有するスルホン酸化芳香族ポリエーテルの製造方法を見出した。このスルホン酸化芳香族ポリエーテルは、スルホン酸基の導入部位が極めて明確に規定されており、主鎖中の芳香環にスルホン酸基を全く有していない。このため、主鎖が高い疎水性を有しており、水分子や親水性ラジカルによる反応(加水分解、酸化)が全く起こらない。これにより、100℃以上でのプロトン伝導度と酸化・加水分解安定性が共に優れることを発見し、本発明を完成するに至った。なお本願明細書においては一貫して、各化学式に付けられた(化学式1)などで示した化学式番号により、各化合物を同定する。
- [0009] 以下、本発明を詳細に説明するが、これら好適形態の詳細な説明および実施例は、本発明の有効範囲を限定または制限することを何ら意味するものではない。

## 図面の簡単な説明

[0010] [図1]図1は、Ar<sub>1</sub>とAr<sub>2</sub>の具体例を示す図である。

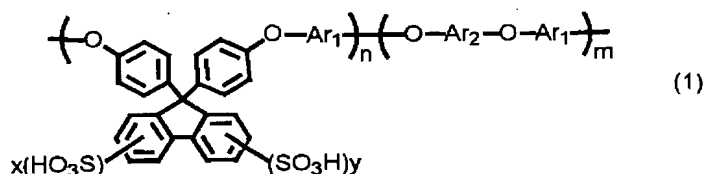
「図2」図2は、試験例1で得られた化合物のNMRスペクトルを示す図である。

「図3」図3は、試験例4で得られた化合物のNMRスペクトルを示す図である。

## 発明の詳細な説明

[0011] 本発明は、基本骨格が一般式(1)で表されることを特徴とするスルホン酸化芳香族ポリエーテルである。

(化学式1)

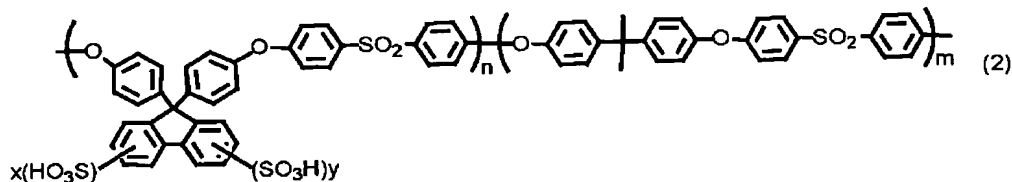


[0012] 式(1)中、 $\text{Ar}_1$ と $\text{Ar}_2$ は炭素数6から20からなる含芳香環基であり、 $\text{Ar}_1$ と $\text{Ar}_2$ はそれぞれ独立に選択され、当該含芳香環基においてフェニレン基又はナフチレン基である芳香環を含み、かつ当該含芳香環基中において複数の該フェニレン基がN、O、Sなどのヘテロ原子、ケトン基、スルホン基又は脂肪族基を介して結合していてもよく、該芳香環の一部の水素原子が脂肪族基、ハロゲン原子、パーフルオロ脂肪族基、スルホン酸基などの置換基で置換されていてもよい。

式(1)中、 $x$ 、 $y$ は0～3の整数であり、スルホン酸化度を表す。但し、 $x$ と $y$ が共に0である場合を除く。 $n$ 、 $m$ は、2以上の整数であり、重合度を表す。

[0013] ここで、具体的な基本骨格としては一般式(2)で表されるスルホン酸化芳香族ポリエーテルが好ましい。

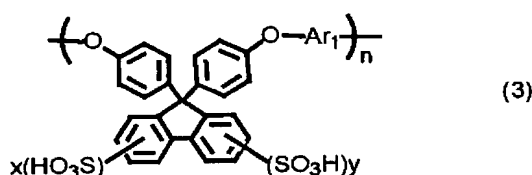
(化学式2)



[0014] 式(2)中、 $x, y$ は0～3の整数であり、スルホン酸化度を表す。但し、 $x$ と $y$ が共に0である場合を除く。 $n, m$ は、2以上の整数であり、重合度を表す。

[0015] また、前記一般式(1)において、 $Ar_2$ がスルホン酸化フルオレニルジフェニレン基であることは好ましい。すなわち本発明は、基本骨格が一般式(3)で表されることを特徴とするスルホン酸化芳香族ポリエーテルである。

(化学式3)

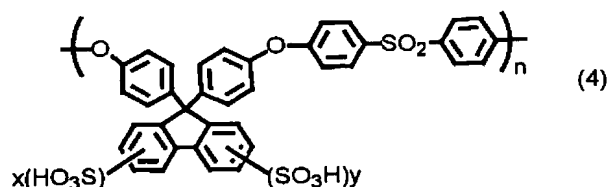


[0016] 式(3)中、 $Ar_1$ は炭素数6から20からなる含芳香環基であり、当該含芳香環基においてフェニレン基又はナフチレン基である芳香環を含み、かつ当該含芳香環基中において複数の該フェニレン基がN、O、Sなどのヘテロ原子、ケトン基、スルホン基又は脂肪族基を介して結合していてもよく、該芳香環の一部の水素原子が脂肪族基、ハロゲン原子、パーフルオロ脂肪族基、スルホン酸基などの置換基で置換されていてもよい。

式(3)中、 $x, y$ は0～3の整数であり、スルホン酸化度を表す。但し、 $x$ と $y$ が共に0である場合を除く。 $n$ は、2以上の整数であり、重合度を表す。

[0017] ここで、具体的な基本骨格としては一般式(4)で表されるスルホン酸化芳香族ポリエーテルが好ましい。

(化学式4)

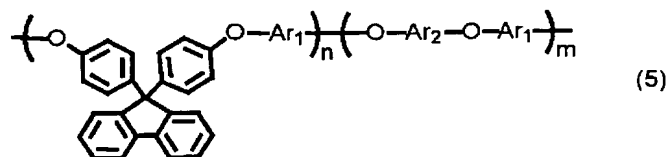


[0018] 式(4)中、 $x, y$ は0～3の整数であり、スルホン酸化度を表す。但し、 $x$ と $y$ が共に0である場合を除く。 $n$ は、2以上の整数であり、重合度を表す。

[0019] 前述したような好ましいスルホン酸化芳香族ポリエーテルを製造する方法として、本

発明は、一般式(5)で表される芳香族ポリエーテルの側鎖のみをスルホン酸化することとを特徴とする方法を提供する。

(化学式5)

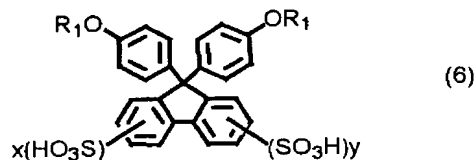


[0020] 式(5)中、 $Ar_1$ と $Ar_2$ は炭素数6から20からなる含芳香環基であり、 $Ar_1$ と $Ar_2$ はそれぞれ独立に選択され、当該含芳香環基においてフェニレン基又はナフチレン基である芳香環を含み、かつ当該含芳香環基中において複数の該フェニレン基がN、O、Sなどのヘテロ原子、ケトン基、スルホン基又は脂肪族基を介して結合していてもよく、該芳香環の一部の水素原子が脂肪族基、ハロゲン原子、パーフルオロ脂肪族基、スルホン酸基などの置換基で置換されていてもよい。

式(5)中、n、mは、2以上の整数であり、重合度を表す。

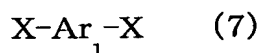
[0021] 更に前述したような好ましいスルホン酸化芳香族ポリエーテルを製造する方法として、本発明は、芳香族ポリエーテルの側鎖のみをスルホン酸化することとを特徴とし、一般式(6)で表されるスルホン酸化フルオレニルジフェノール化合物、

(化学式6)



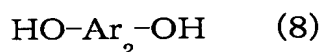
(式(6)中、x、yは0～3の整数であり、スルホン酸化度を表す。但し、 $R_1$  xとyが共に0である場合を除く。 $R_1$ は水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、アルキルカルバモイル基、またはアルキルスルホニル基を表す。)、一般式(7)で表されるジハロ芳香族化合物、

(化学式7)



(式(7)中、 $\text{Ar}_1$  は炭素数6から20からなる含芳香環基であり、当該含芳香環基においてフェニレン基又はナフチレン基である芳香環を含み、かつ当該含芳香環基中において複数の該フェニレン基がN、O、Sなどのヘテロ原子、ケトン基、スルホン基又は脂肪族基を介して結合していてもよく、該芳香環の一部の水素原子が脂肪族基、ハロゲン原子、パーフルオロ脂肪族基、スルホン酸基などの置換基で置換されていてもよい。Xはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン元素である。)と、一般式(8)で表されるジヒドロキシ芳香族化合物、

(化学式8)



(式(8)中、 $\text{Ar}_2$  は炭素数6から20からなる含芳香環基であり、当該含芳香環基においてフェニレン基又はナフチレン基である芳香環を含み、かつ当該含芳香環基中において複数の該フェニレン基がN、O、Sなどのヘテロ原子、ケトン基、スルホン基又は脂肪族基を介して結合していてもよく、該芳香環の一部の水素原子が脂肪族基、ハロゲン原子、パーフルオロ脂肪族基、スルホン酸基などの置換基で置換されていてもよい。)を重縮合させることを特徴とする方法を提供する。

[0022] このような本発明のスルホン酸化芳香族ポリエーテル若しくは本発明のスルホン酸化芳香族ポリエーテルの製造方法で製造されたスルホン酸化芳香族ポリエーテルを用いることで、前記課題を解決できる電解質膜を得ることができる。

[0023] (本発明の効果)

本発明により、耐熱・耐化学安定性に優れる芳香族ポリエーテルにイオン性官能基を導入することにより、低コストで耐久性に優れるプロトン伝導製膜を得ることが可能となった。更に本発明により、側鎖のフルオレニル基にのみスルホン酸基を有することを特徴とする、新たなスルホン酸化芳香族ポリエーテルの製造方法が提供された。本発明のスルホン酸化芳香族ポリエーテルは、スルホン酸基の導入部位が極めて明確に規定されており、主鎖中の芳香環にスルホン酸基を全く有していない。このために本発明の電解質膜は、100℃以上でのプロトン伝導度と、酸化・加水分解安定性が共に優れているという利点を有する。

発明を実施するための最良の形態

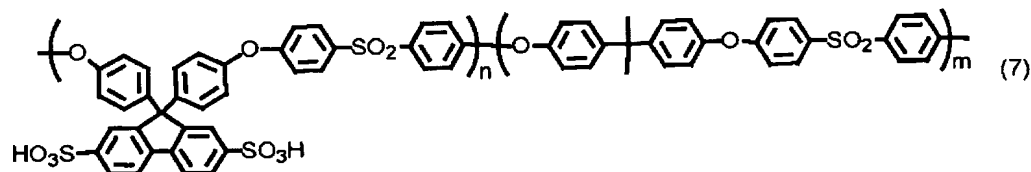
[0024] (スルホン酸化芳香族ポリエーテル)

本発明のスルホン酸化芳香族ポリエーテルは、上記の一般式(1)で表されることを特徴とする。

[0025] 一般式(1)における $Ar_1$ 及び $Ar_2$ として好ましい置換基を図1において具体的に示す。なお、 $Ar_1$ と $Ar_2$ は各々独立に選択されるものであり、同じであってもよく、また $Ar_1$ 及び $Ar_2$ はすべて同じである必要はなく、複数の置換基が混在してもよい。

[0026] 特に、上記一般式(2)で表されるスルホン酸化芳香族ポリエーテルが好ましい。一般式(2)の構造式中におけるスルホン酸基の結合数および位置は特に限定されないが、下記の式(9)に示される位置にスルホン酸基が結合したスルホン酸化芳香族ポリエーテルが好ましい。

[0027] (化学式9)



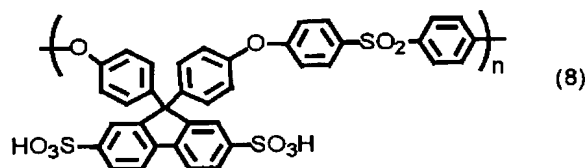
[0028] ここで一般式(1)、(2)及び(9)で示されるスルホン酸化芳香族ポリエーテルの分子量は、特に限定しないが、電解質膜の機械強度のため少なくとも重量平均分子量が5000以上であることが好ましい。

[0029] また、一般式(1)、(2)及び(9)中のn、mの値は、 $n/m$ が95/5より小さく10/90より大きいことが好ましい。しかし、この範囲内に限定されるものではない。 $n/m$ を95/5より小さくすることでスルホン酸化芳香族ポリエーテルの耐水性が向上し、10/90より大きくすることでプロトン伝導性が向上できる。より好ましくは、90/10以下30/70以上である。

[0030] なお、本発明のスルホン酸化芳香族ポリエーテルは、一般式(1)、(2)及び(9)でかっこの内に示す重合単位のnまたはmの重合度を有する共重合体であるが、この2つの重合単位の順番は規則的(ブロック共重合体、交互共重合体)であっても不規則的(ランダム共重合体)であってもどちらでも構わない。

[0031] また、上記一般式(1)における $Ar_2$ がスルホン酸化フルオレニルジフェニレンである場合が上記一般式(3)で表されるスルホン酸化芳香族ポリエーテルであるが、一般式(3)の構造を有することは本発明において好ましい。一般式(3)の構造式中におけるスルホン酸基の結合数および位置は特に限定されないが、下記の式(10)に示される位置にスルホン酸基が結合したスルホン酸化芳香族ポリエーテルが好ましい。

[0032] (化学式10)



[0033] ここで一般式(3)及び(10)で示されるスルホン酸化芳香族ポリエーテルの分子量は、特に限定しないが、電解質膜の機械強度のため少なくとも重量平均分子量が5000以上であることが好ましい。

[0034] (スルホン酸化芳香族ポリエーテルの製造方法)

一般式(1)で示されるスルホン酸化芳香族ポリエーテルは、一般式(5)で表される芳香族ポリエーテルをスルホン酸化することによって得ることができる。

[0035] スルホン酸化剤としては硫酸、発煙硫酸、無水硫酸、及びクロロ硫酸などを用いることができるが、スルホン酸化剤はこれらの酸に限定されるものではない。

[0036] スルホン酸化反応は、溶媒の非存在下においても行い得るが、溶媒の存在下でも行うことができる。ここで使用される溶媒としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素溶媒；ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、トリクロロフルオロメタン、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン、などのハロゲン化炭化水素溶媒；ニトロメタン、ニトロエタン、ニトロプロパン、ニトロベンゼン、などの含窒素溶媒などを挙げることができる。しかし、上記において挙げられた溶媒に限定されるものではない。このほか一般にフリーデルクラフツ反応などに使用される溶媒も使用することができる。最も好ましい溶媒はジクロロメタンである。

[0037] なお、これらの溶媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。



- 。
- [0038] スルホン酸化反応における芳香族ポリエーテルの濃度は、スルホン酸化剤あるいは溶媒によって異なるが、通常0.1mM～5Mであり、好ましくは5mM～1Mである。しかし、スルホン酸化反応における芳香族ポリエーテルの濃度はこの範囲に限定されるものではない。
- [0039] 反応時間は、用いる芳香族ポリエーテルの種類やその濃度、反応温度、スルホン酸化剤、溶媒などの条件によって著しく異なるが、通常、0.1～200時間であり、好ましくは2～80時間である。しかし、反応時間はこの範囲に限定されるものではない。
- [0040] 本反応系を構成するに当たって、芳香族ポリエーテルと、スルホン酸化剤、溶媒などの配合の順序や方法について特に制限はなく、それぞれを同時にあるいは種々の順序や様式で段階的に配合することも可能である。
- [0041] 本反応の温度は、-50℃～150℃であり、好ましくは0℃～60℃である。しかし、反応温度はこの範囲に限定されるものではない。
- [0042] 反応圧力は特に制限はなく、必要に応じて加圧・減圧してもよい。通常、常圧もしくは反応系の自圧で行うことができる。必要により、スルホン酸化反応に支障のない希釈ガスなどとの混合ガスを用いて加圧下で行うこともできる。
- [0043] さらに本発明のスルホン酸化芳香族ポリエーテルは、スルホン酸化フルオレニルジフェノール化合物とジハロ芳香族化合物、及びジヒドロキシ芳香族化合物を重縮合させることによっても得ることができる。
- [0044] 本発明で使用されるスルホン酸化フルオレニルジフェノール化合物は、一般式(6)で表される化合物である。
- [0045] 式(6)中、 $x$ 、 $y$ は0～3の整数であり、スルホン酸化度を表す。但し、 $x$ と $y$ が共に0である場合を除く。 $x$ 、 $y$ は同じであってもよいし、異なってもよい。合成の容易さ、得られるスルホン酸化芳香族ポリエーテルの安定性の点から、 $x=y=1$ であることは最も好ましい。
- [0046] 式(6)中、 $R_1$ は水素原子；リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムなどのアルカリ金属原子；マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、などのアルカリ土類金属原子；カルバモイル基、メチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基

、プロピルカルバモイル基などのアルキルカルバモイル基；メタンスルホニル基、エタンスルホニル基などのアルキルスルホニル基を表す。重合反応性の点から、水素原子、カリウム原子、またはプロピルカルバモイル基が好ましい。

[0047] 本発明で使用するジハロ芳香族化合物は、一般式(7)で表される化合物である。

式(7)中、 $\text{Ar}_1$ は炭素数6から20からなる含芳香環基であり、当該含芳香環基においてフェニレン基又はナフチレン基である芳香環を含み、かつ当該含芳香環基中において複数の該フェニレン基がN、O、Sなどのヘテロ原子、ケトン基、スルホン基又は脂肪族基を介して結合していてもよく、該芳香環の一部の水素原子が脂肪族基、ハロゲン原子、パーフルオロ脂肪族基、スルホン酸基などの置換基で置換されていてもよい。具体例は、上記一般式(1)における $\text{Ar}_1$ と同様である。

[0048] 式(7)中、Xはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、などのハロゲン元素である。重合性の点から、フッ素または塩素が好ましい。

[0049] 本発明で使用するジヒドロキシ芳香族化合物は、一般式(8)で表される化合物である。

[0050] 式(8)中、 $\text{Ar}_2$ は炭素数6から20からなる含芳香環基であり、当該含芳香環基においてフェニレン基又はナフチレン基である芳香環を含み、かつ当該含芳香環基中において複数の該フェニレン基がN、O、Sなどのヘテロ原子、ケトン基、スルホン基又は脂肪族基を介して結合していてもよく、該芳香環の一部の水素原子が脂肪族基、ハロゲン原子、パーフルオロ脂肪族基、スルホン酸基などの置換基で置換されていてもよい。具体例は、上記一般式(1)における $\text{Ar}_2$ と同様である。

[0051] 重縮合反応は、極性非プロトン性溶媒中で行われる。好ましい極性非プロトン性溶媒とは、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ピリジン、N-メチルピロリドン、N-シクロヘキシルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミドなどであるが、上記で挙げられた極性非プロトン性溶媒に限定されるものではない。中でも、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドが特に好ましい。2またはそれ以上の極性非プロトン性溶媒を混合物として使用してもよい。

[0052] 非極性、脂肪族、脂環式または好ましくは芳香族溶媒、例えばトルエン、キシレン、クロロベンゼンまたはo-ジクロロベンゼンなどと極性非プロトン性溶媒の混合物も使

用できる。この場合、極性非プロトン性溶媒の体積比は50%以上であることが好ましい。

[0053] 重縮合反応は塩基性触媒を添加してもよい。好ましい塩基性触媒は、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、炭酸セシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウムなどの炭酸塩；水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの金属水酸化物；リン酸ナトリウム、リン酸水素ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸水素カリウム、リン酸二水素カリウムなどのリン酸塩である。しかし、塩基性触媒は上記に挙げた範囲に限定されるものではない。炭酸カリウムは特に好ましい。

[0054] 塩基性触媒の量は、反応されるジヒドロキシ芳香族化合物の量に依存する。炭酸塩触媒の場合、反応混合物中に存在するOH基の量と同量以上が好ましく、より好ましくは1.2倍過剰以上の触媒が使用される。

[0055] 反応は、50〜300℃、特に好ましくは100〜200℃で行われる。反応温度の選択は、使用される溶媒（または溶媒混合物）の沸点に適応すべきであるが、オートクレーブを用いて加圧条件下、沸点以上の温度にしてもよい。

[0056] （電解質膜）

本発明の電解質膜は、上記スルホン酸化芳香族ポリエーテルを主成分とする高分子材料からなる。すなわち、本電解質膜はこの高分子材料を適正な方法で製膜したものである。高分子材料の製膜方法は特に限定されるものではなく、溶液を平板上にキャストするキャスト法、ダイコート、コンマコート等により平板上に溶液を塗布する方法、熔融した高分子材料を延伸等する方法など、本技術分野で一般的に用いられている方法を採用することができる。この高分子材料の成分として、上記スルホン酸化芳香族ポリエーテルを単独で用いても、その他の高分子電解質等と混合して用いてもよい。

[0057] これまで述べてきたように、本発明のスルホン酸化芳香族ポリエーテルおよび電解質膜は、側鎖のフルオレニル基にのみスルホン酸基を有する構造であるために、様々な利点を有する。具体的にはポリエーテル主鎖近傍の疎水性が保たれるために、本発明のスルホン酸化芳香族ポリエーテルは酸化安定性・加水分解安定性に優れ

ている。

- [0058] これまで、ラジカルによる酸化や、水分子による求核反応に耐えうる炭化水素系電解質を得ることは達成されていなかった。従来の炭化水素系電解質においては親水性のイオン性基がポリマー主鎖に結合しているからであり、イオン性基が側鎖に結合した構造は合成の面から困難であったからである。本発明においてはスルホン酸基の導入を制御することにより側鎖フルオレンにのみイオン性基を導入することができ、炭化水素系でありながら酸化安定性と加水分解安定性に優れる膜を可能とした。
- [0059] また本発明においてはかさ高いフルオレニル基が導入されているために水分子を保持できる空間を形成するために、高いプロトン伝導性を示す。炭化水素骨格からなる電解質は一般的にフッ素電解質膜に比べ酸性度が低いため、プロトン伝導度が低くなる。このためプロトン伝導度を向上させるには、酸性基を多く導入しなければならないが、これにより耐水性が低下してしまう。しかし、本発明のポリエーテル電解質ではフルオレン骨格が形成する水分子を閉じ込める空間が存在し、これが酸性基の解離を大きくし、かつプロトン伝導経路を確保するため、フッ素電解質膜に比べ高いプロトン電導性を示す。また上記の水分子の閉じ込め効果のために、水分子が蒸発して蒸発して逃げにくく、100℃以上でも伝導度が低下しないという利点を有する。
- [0060] これまでに、ナフィオン膜よりも高いイオン伝導性や力学的強度を達成した例は知られている。しかし耐酸化分解性や低加湿条件下での良好なイオン伝導性など、多くの要求特性を同時に満たす例はこれまで見られなかった。強度を補足するために「補強膜」を張り合わせることや、低い加湿条件下でのイオン伝導性を発現させるために、「保湿材料」を添加混合するなどの対策を追加的に組み入れているだけである。これでは膜の調製方法が複雑多岐にわたり蒸散してしまい、また膜価格の高騰をまねく。
- [0061] 本発明の膜においては芳香族ポリエーテルの選択範囲は広く、必要とされる安価な原料モノマーを選んで共重合を行うか、あるいはポリマーを選んでスルホン酸化を行うので、膜の調製自体も簡素であり、膜価格も1500円/m<sup>2</sup>以下の製造コストに抑えることが可能である。

実施例

[0062] 以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0063] (参考例1)

[芳香族ポリエーテルの製造]

シール付の水銀温度計、窒素導入口、還流管を付した100mLの三つ口フラスコに0.35g (1.0mmol)の9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン(東京化成工業社製)と、0.25g (1.0mmol)の4-フルオロフェニルスルホン(ACROS社製)と、0.35g (2.5mmol)の炭酸カリウム(関東化学社製)と、3mLの脱水N, N-ジメチルアセトアミド(DMAc、関東化学社製)を加えた。この混合物を窒素気流下で攪拌して、透明均一溶液を得た。この溶液を140℃で3時間、165℃で3時間加熱した。反応終了後、6mLのDMAcを加えてから常温まで冷却し、300mLの純水中に反応溶液をゆっくりと滴下した。得られた沈殿物を吸引ろ過によって回収し、80℃の純水で3時間洗浄した後メタノールで洗浄し、60℃で15時間真空乾燥すると0.55gの白色繊維状の芳香族ポリエーテルが得られた。

[0064] (参考例2)

[芳香族ポリエーテルの製造]

シール付の水銀温度計、窒素導入口、還流管を付した100mLの三つ口フラスコに0.18g (0.5mmol)の9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン(東京化成工業社製)と、0.11g (0.5mmol)のビスフェノールA(関東化学社製)と、0.25g (1.0mmol)の4-フルオロフェニルスルホン(ACROS社製)と、0.35g (2.5mmol)の炭酸カリウム(関東化学社製)と、3mLの脱水N, N-ジメチルアセトアミド(DMAc、関東化学社製)を加えた。この混合物を窒素気流下で攪拌して、透明均一溶液を得た。この溶液を140℃で3時間、165℃で3時間加熱した。反応終了後、6mLのDMAcを加えてから常温まで冷却し、300mLの純水中に反応溶液をゆっくりと滴下した。得られた沈殿物を吸引ろ過によって回収し、80℃の純水で3時間洗浄した後メタノールで洗浄し、60℃で15時間真空乾燥すると0.49gの白色繊維状の芳香族ポリエーテルが得られた。

[0065] (試験例1〜3)

[芳香族ポリエーテルのスルホン酸化]

参考例1で得られた芳香族ポリエーテル0.30g (0.5mmol)を、50mLの脱水ジクロロメタン(関東化学社製)に溶解し、滴下漏斗に入れた。100mLナスフラスコ中に、0.1Mのクロロ硫酸ジクロロメタン溶液5mLを入れた(試験例1)。上述の芳香族ポリエーテル溶液を滴下漏斗で滴下すると薄赤色の沈殿物が析出した。そのまま攪拌しながら常温で3時間反応させた。反応終了後、反応溶液をヘキサン中に滴下して、得られた沈殿物を吸引ろ過によって回収した。ヘキサンでよく洗浄した後、80℃で15時間真空乾燥すると、白桃色のスルホン酸化芳香族ポリエーテルが得られた。この化合物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを図2に示す。<sup>1</sup>H-NMRスペクトルの積分値より、フルオレニル基あたり0.28個のスルホン酸基が導入されていること(スルホン酸化率28%、イオン交換容量0.92meq/g)を確認した。また上記と同様の手順で、0.1Mのクロロ硫酸ジクロロメタン溶液を7.5mL、15mL用いてスルホン酸化を行った(それぞれ試験例2(スルホン酸化率35%、イオン交換容量1.14meq/g)、試験例3(スルホン酸化率64%、イオン交換容量1.92meq/g))。

[0066] (試験例4〜7)

[芳香族ポリエーテルのスルホン酸化]

参考例2で得られた芳香族ポリエーテルを50mLの脱水ジクロロメタン(関東化学社製)に溶解し、100mLのナスフラスコへ入れた。0.1Mのクロロ硫酸ジクロロメタン溶液10mLを、滴下漏斗に入れた。上述の芳香族ポリエーテル溶液に、クロロ硫酸溶液を滴下すると薄赤色の沈殿物が得られた。そのまま攪拌しながら40℃で5時間反応させた。反応終了後、反応溶液をヘキサン中に滴下して、得られた沈殿物を吸引ろ過によって回収した。ヘキサンでよく洗浄した後、80℃で15時間真空乾燥すると、白桃色のスルホン酸化芳香族ポリエーテルが得られた(試験例4)。この化合物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを図3に示す。<sup>1</sup>H-NMRスペクトルの積分値より、フルオレニル基あたり0.15個のスルホン酸基が導入されていること(スルホン酸化率15%、イオン交換容量0.57meq/g)を確認した。また上記と同様の手順で、0.1Mのクロロ硫酸ジクロロメタン溶液を15mL、20mL、30mL用いてスルホン酸化を行った(それぞれ試験例5(スルホン酸化率25%、イオン交換容量0.92meq/g)、試験例6(スルホン酸化率38%、イオン交換容量1.35meq/g)、試験例7(スルホン酸化率53%、イオン交換容量1.71meq/g))。

## [0067] (試験例8)

## [スルホン酸化芳香族ポリエーテルの製造]

シール付の水銀温度計、窒素導入口、還流管を付した100mLの三つ口フラスコに0.35g (0.5mmol)の9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2,7-ジスルホフルオレン、0.1g (0.5mmol)のビスフェノールA、0.25g (1.0mmol)の4-フルオロフェニルスルホン、1.3g (4.0mmol、Aldrich社製)の炭酸セシウム、5mLの脱水N-メチルピロリドン(NMP、関東化学社製)、0.8mLのトルエン(関東化学社製)を加えて溶解し、モノマーの溶解を確認後、200℃まで加熱して21時間反応させた。反応終了後NMPを10mL加えてから常温まで冷却し、1%塩酸を含むメタノール中に反応溶液を滴下した。得られた沈殿物を吸引ろ過によって回収し、メタノールで洗浄した後、60℃で15時間真空乾燥すると0.65gの薄茶色のスルホン酸化芳香族ポリエーテル(イオン交換容量1.55meq/g)が得られた。

## [0068] [電解質膜の製造]

溶液キャスト法により製膜を行った。上記スルホン酸化芳香族ポリエーテルを濃度が3wt%となるようにN,N-ジメチルアセトアミドに溶解した。この溶液をガラス板上にキャストした。60℃で12時間常圧乾燥した後、更に80℃で12時間真空乾燥して、膜を得た。この膜を1Nの硝酸水に12時間浸漬した(酸処理工程)。この酸処理工程を更に2回繰り返した。その後60℃の純水で膜を洗浄し、80℃で15時間真空乾燥を行うことにより、電解質膜を得た。これを各試験の試験試料とした。

## [0069] (耐酸化安定性)

各試験試料を、フェントン溶液(2ppmの硫酸第一鉄を含有する3%過酸化水素水溶液)中、80℃で加熱した。試験試料の外観を経時的に観察した。試料の膜が溶解を始めた時間と完全に溶解した時間とを記録した。

## [0070] (耐加水分解性)

各試験試料を、140℃で相対湿度100%の雰囲気下で24時間放置した。試験試料の分子量変化を測定した。分子量はGPC法により測定した重量平均分子量(Mw)を示し、標準ポリスチレン試料を用いた換算値とした。

## [0071] (プロトン伝導度の測定)

各試験試料を、 $5 \times 40\text{mm}$ の大きさに切り取り、4端子法により交流インピーダンスを測定した。測定は $80^\circ\text{C}$ 、および $120^\circ\text{C}$ で相対湿度100%、電流値として $0.005\text{mA}$ の定電流、掃引周波数として $10 \sim 20000\text{Hz}$ の条件で行った。得られたインピーダンスと膜端子間距離( $10\text{mm}$ )、膜厚( $30\mu\text{m}$ )から、プロトン伝導度を算出した。

[0072] 表1

	イオン 交換容量 (meq/g)	耐酸化安定性		耐加水分解性		プロトン伝導度	
		溶解開始 (min)	溶解完了 (min)	試験前 Mw ( $10^3$ )	試験後 Mw ( $10^3$ )	$80^\circ\text{C}$ (S/cm)	$120^\circ\text{C}$ (S/cm)
試験例 1	0.92	60	125	1068	1068	0.15	0.38
試験例 2	1.14	35	80	1590	1590	0.16	0.45
試験例 3	1.92	30	60	1480	1279	0.33	0.59
試験例 4	0.57	80	220	291	291	0.08	0.06
試験例 5	0.92	55	120	303	303	0.13	0.10
試験例 6	1.35	35	75	308	308	0.16	0.14
試験例 7	1.71	15	30	384	383	0.31	0.28
試験例 8	1.55	35	60	211	211	0.18	0.17

[0073] スルホン酸基の導入反応を制御しイオン交換容量を $0.57 \sim 1.92\text{meq/g}$ とすることによって、フェントン試薬中で少なくとも15分以上、多くの場合30分以上安定な電解質膜を達成できた。また、 $140^\circ\text{C}$ 、相対湿度100%という条件下で24時間放置しても、全く分子量が変化しないことを達成できた。

[0074] プロトン伝導度はイオン交換容量の値が大きいほど高い値を示した。特に、イオン交換容量を $0.92\text{meq/g}$ よりも大きくすると、プロトン伝導度は $0.1\text{S/cm}$ よりも高い値を示した。

[0075] (比較例)

前述の報告(特開2003-147074)によると、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホンから得られた共重合芳香族ポリエーテルをスルホン酸化した電解質には、フルオレニル基だけでなく、エーテル酸素原子と結合した主鎖芳香環にもスルホン酸基が導入されていることが示されている。即ち、特開2003-147074記載のスルホン酸化された共重合芳香族ポリエーテルは、本発明のスルホン酸化芳香族ポリエーテルとは異



なり、側鎖フルオレニル基にのみスルホン酸基が導入されたものではなく、その事はNMRスペクトルのデータにおいても示されている。そして特開2003-147074において、電解質膜を65℃の水中に3日間浸漬して膜の形態を目視観察したところ、安定であったと示されている。しかし、特開2003-147074において採用している条件は液性が中性であって、且つ温度もそれ程高温ではなく、本発明の実施例における耐酸化安定性(2ppmの硫酸第一鉄を含有する3%過酸化水素水溶液、80℃)、耐加水分解性(相対湿度100%の雰囲気下、140℃)の条件と比較して、非常に緩やかな条件である。特開2003-147074の実施例1に従って製造した試験試料は、常温においても水に溶解し、相対湿度100%の雰囲気下、140℃の条件下では、膜が完全に崩壊した。すなわち、本発明の実施例に記載された試験試料は、特開2003-147074に記載された試験試料よりも厳しい条件で耐えうることが明らかである。また、特開2003-147074に記載の試験試料のプロトン伝導度は80℃、相対湿度95%の条件下で0.21S/cmであることが報告されている(特開2003-147074、表1)。本実施例のスルホン酸化芳香族ポリエーテルのプロトン伝導度は、より高い温度条件下(120℃、相対湿度100%)において、特開2003-147074に記載の試験試料の値に対して2倍以上高い値である。

[0076] 以上のように、本実施例のスルホン酸化芳香族ポリエーテルは、耐酸化性、耐加水分解性、プロトン伝導度がいずれも優れていることが明らかとなった。

[0077] 芳香族ポリエーテルの側鎖のフルオレニル基にのみスルホン酸基を導入したため、プロトン伝導度を損なわずに100℃以上でのプロトン伝導度と酸化・加水分解安定性が向上できたものと考えられる。

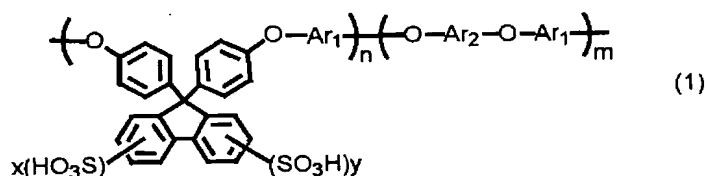
[0078] (産業上の利用可能性)

本発明により、要求特性に即した機能を有する原料ポリマーをスルホン酸化するか、あるいはスルホン酸化モノマーの共重合を行うことにより、側鎖フルオレニル基にのみスルホン酸基を有するスルホン酸化芳香族ポリエーテルが提供された。本発明のスルホン酸化芳香族ポリエーテルは、従来技術の膜よりも高い物性と耐久性を実現しているために、固体高分子形燃料電池用プロトン伝導膜の原料等の用途において有用である。

## 請求の範囲

- [1] 基本骨格が一般式(1)で表されることを特徴とするスルホン酸化芳香族ポリエーテル。

(化学式1)

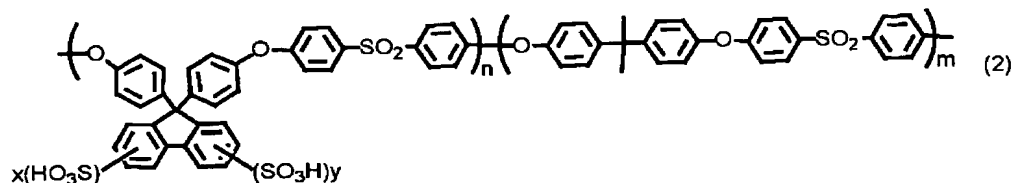


(式(1)中、 $\text{Ar}_1$ と $\text{Ar}_2$ は炭素数6から20からなる含芳香環基であり、 $\text{Ar}_1$ と $\text{Ar}_2$ はそれぞれ独立に選択され、当該含芳香環基においてフェニレン基又はナフチレン基である芳香環を含み、かつ当該含芳香環基中において複数の該フェニレン基がN、O、Sなどのヘテロ原子、ケトン基、スルホン基又は脂肪族基を介して結合していてもよく、該芳香環の一部の水素原子が脂肪族基、ハロゲン原子、パーフルオロ脂肪族基、スルホン酸基などの置換基で置換されていてもよい。

式(1)中、 $x$ 、 $y$ は0～3の整数であり、スルホン酸化度を表す。但し、 $x$ と $y$ が共に0である場合を除く。 $n$ 、 $m$ は、2以上の整数であり、重合度を表す。)

- [2] 前記基本骨格が一般式(2)で表される請求項1に記載のスルホン酸化芳香族ポリエーテル。

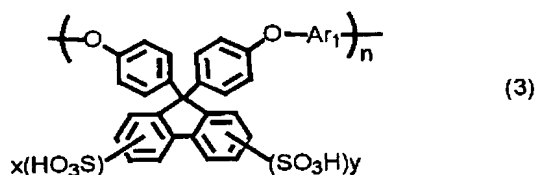
(化学式2)



(式(2)中、 $x$ 、 $y$ は0～3の整数であり、スルホン酸化度を表す。但し、 $x$ と $y$ が共に0である場合を除く。 $n$ 、 $m$ は、2以上の整数であり、重合度を表す。)

- [3] 基本骨格が一般式(3)で表されることを特徴とするスルホン酸化芳香族ポリエーテル。

(化学式3)

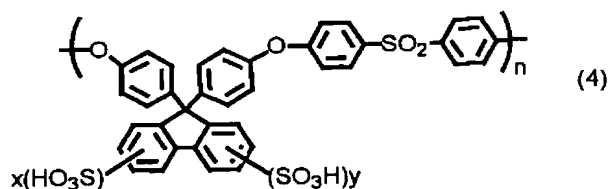


(式(3)中、 $\text{Ar}_1$ は炭素数6から20からなる含芳香環基であり、当該含芳香環基においてフェニレン基又はナフチレン基である芳香環を含み、かつ当該含芳香環基において複数の該フェニレン基がN、O、Sなどのヘテロ原子、ケトン基、スルホン基又は脂肪族基を介して結合していてもよく、該芳香環の一部の水素原子が脂肪族基、ハロゲン原子、パーフルオロ脂肪族基、スルホン酸基などの置換基で置換されていてもよい。

式(3)中、 $x$ 、 $y$ は0～3の整数であり、スルホン酸化度を表す。但し、 $x$ と $y$ が共に0である場合を除く。 $n$ は、2以上の整数であり、重合度を表す。)

- [4] 前記基本骨格が一般式(4)で表される請求項3に記載のスルホン酸化芳香族ポリエーテル。

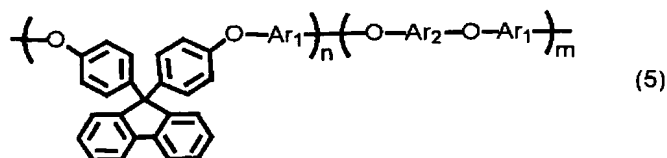
(化学式4)



(式(4)中、 $x$ 、 $y$ は0～3の整数であり、スルホン酸化度を表す。但し、 $x$ と $y$ が共に0である場合を除く。 $n$ は、2以上の整数であり、重合度を表す。)

- [5] 一般式(5)で表される芳香族ポリエーテルの側鎖のみをスルホン酸化することを特徴とするスルホン酸化芳香族ポリエーテルの製造法。

(化学式5)

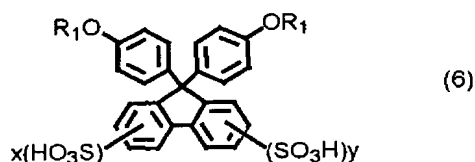


(式(5)中、 $Ar_1$ と $Ar_2$ は炭素数6から20からなる含芳香環基であり、 $Ar_1$ と $Ar_2$ はそれぞれ独立に選択され、当該含芳香環基においてフェニレン基又はナフチレン基である芳香環を含み、かつ当該含芳香環基中において複数の該フェニレン基がN、O、Sなどのヘテロ原子、ケトン基、スルホン基又は脂肪族基を介して結合していてもよく、該芳香環の一部の水素原子が脂肪族基、ハロゲン原子、パーフルオロ脂肪族基、スルホン酸基などの置換基で置換されていてもよい。

式(5)中、 $n$ 、 $m$ は、2以上の整数であり、重合度を表す。)

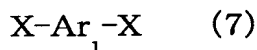
- [6] 芳香族ポリエーテルの側鎖のみをスルホン酸化することを特徴とし、一般式(6)で表されるスルホン酸化フルオレニルジフェノール化合物、

(化学式6)



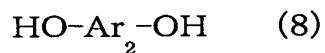
(式(6)中、 $x$ 、 $y$ は0～3の整数であり、スルホン酸化度を表す。但し、 $x$ と $y$ が共に0である場合を除く。 $R_1$ は水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、アルキルカルバモイル基、またはアルキルスルホニル基を表す。))と、一般式(7)で表されるジハロ芳香族化合物、

(化学式7)



(式(7)中、 $Ar_1$ は炭素数6から20からなる含芳香環基であり、当該含芳香環基においてフェニレン基又はナフチレン基である芳香環を含み、かつ当該含芳香環基中において複数の該フェニレン基がN、O、Sなどのヘテロ原子、ケトン基、スルホン基又は脂肪族基を介して結合していてもよく、該芳香環の一部の水素原子が脂肪族基、ハロゲン原子、パーフルオロ脂肪族基、スルホン酸基などの置換基で置換されていてもよい。 $X$ はフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、などのハロゲン元素である。))と、一般式(8)で表されるジヒドロキシ芳香族化合物、

(化学式8)

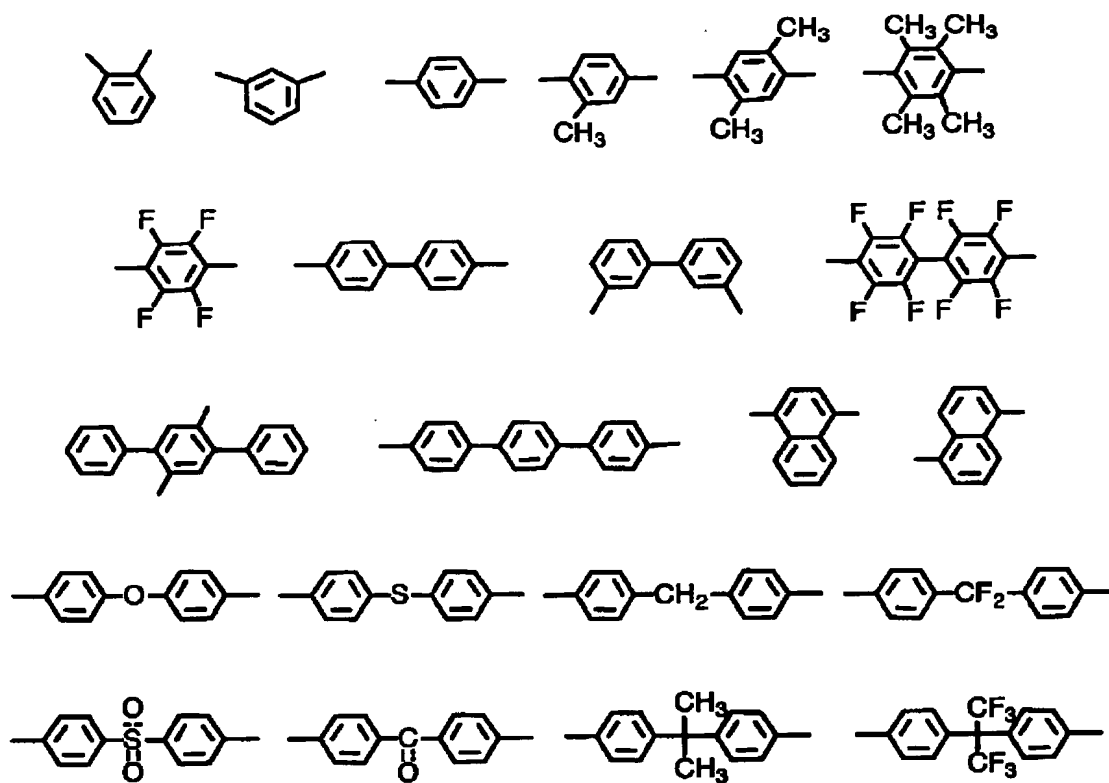


(式(8)中、 $\text{Ar}_2$ は炭素数6から20からなる含芳香環基であり、当該含芳香環基においてフェニレン基又はナフチレン基である芳香環を含み、かつ当該含芳香環基中において複数の該フェニレン基がN、O、Sなどのヘテロ原子、ケトン基、スルホン基又は脂肪族基を介して結合していてもよく、該芳香環の一部の水素原子が脂肪族基、ハロゲン原子、パーフルオロ脂肪族基、スルホン酸基などの置換基で置換されていてもよい。)を重縮合させることによるスルホン酸化芳香族ポリエーテルの製造法。

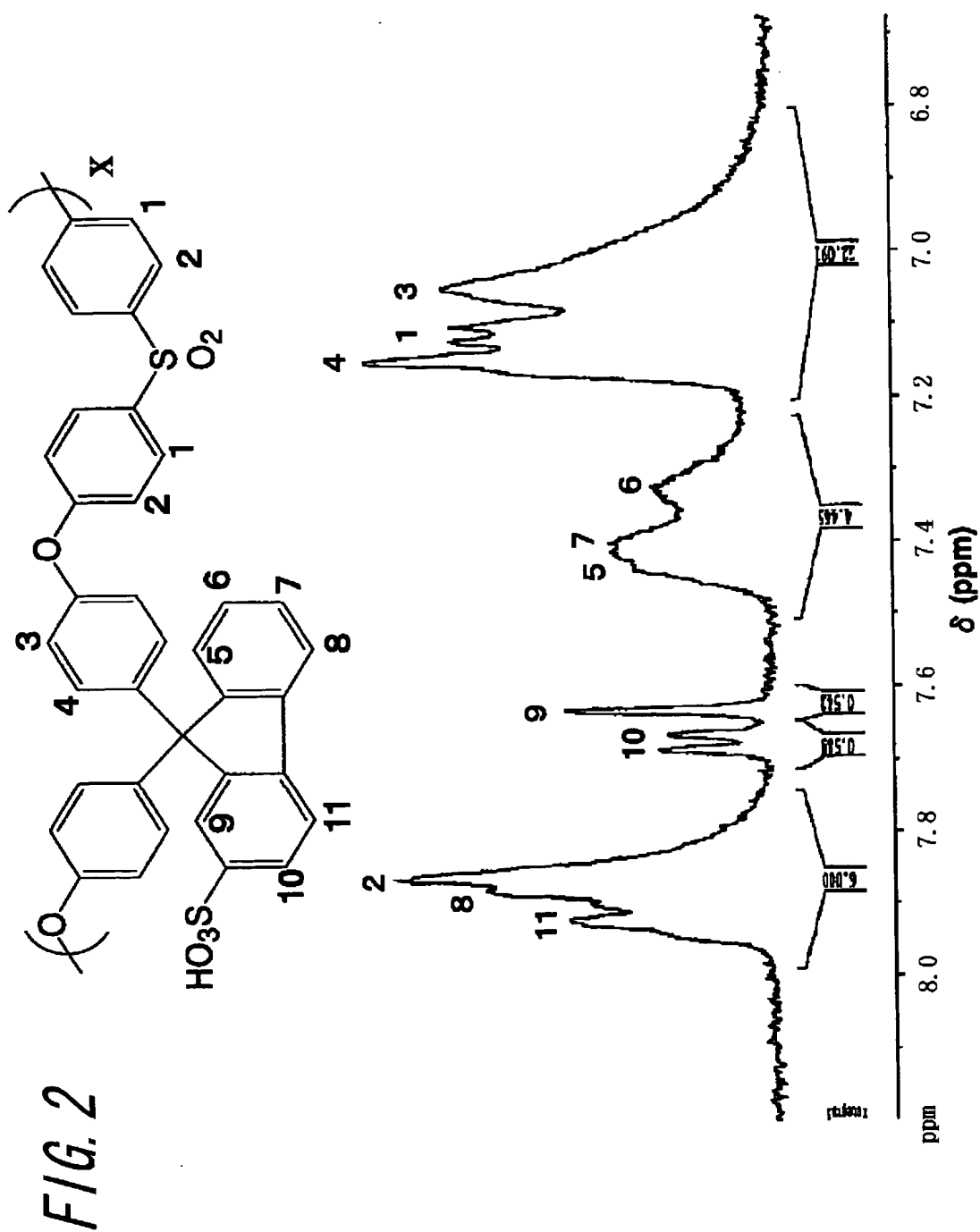
- [7] 請求項1ないし請求項4のいずれか一つの請求項に記載のスルホン酸化芳香族ポリエーテルを製膜して得ることを特徴とする電解質膜。

[図1]

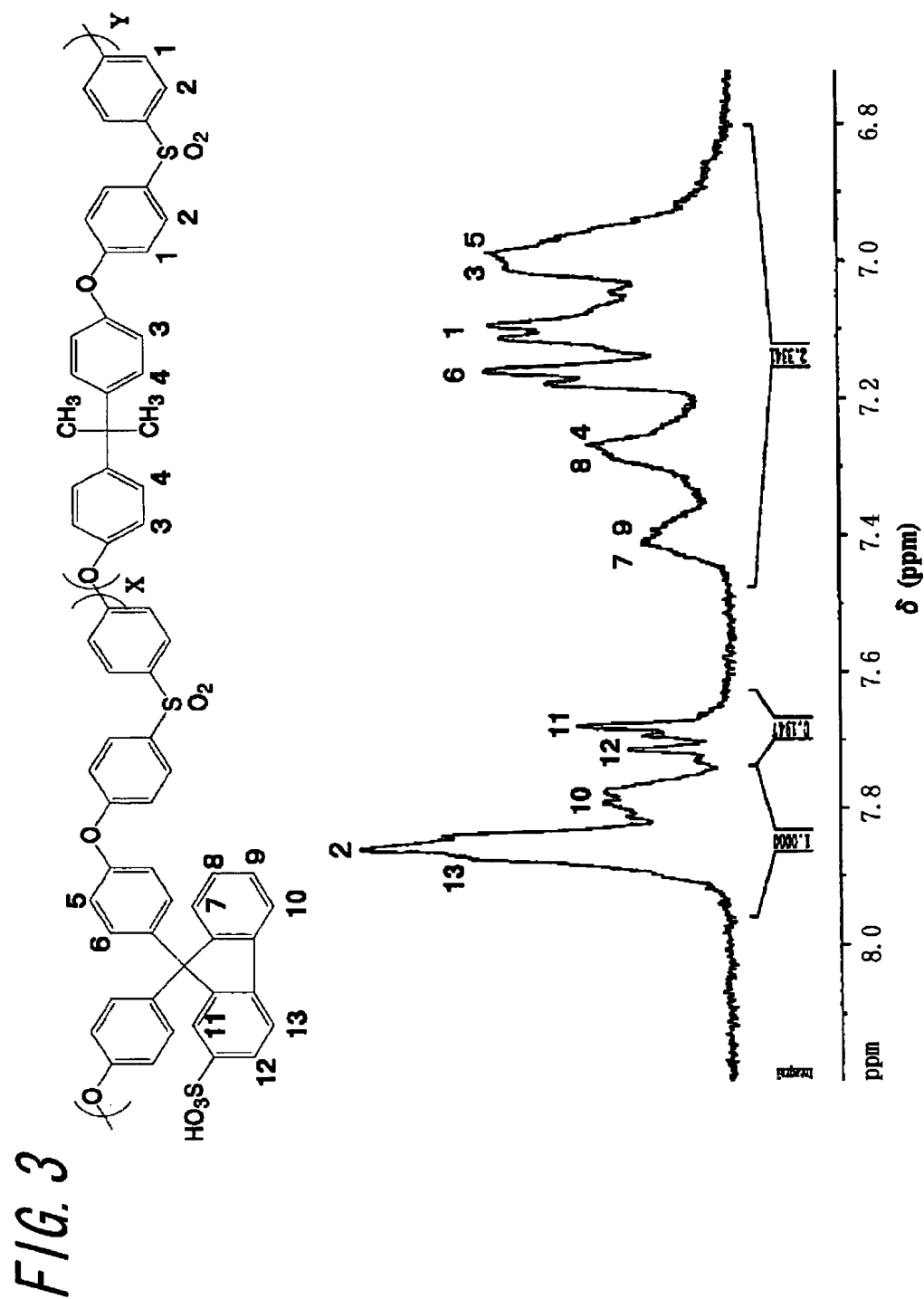
FIG. 1

 $Ar_1, Ar_2 :$ 

[図2]



[図3]





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014513

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08G75/23, C08G65/48, H01B1/06, H01M8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08G75/23, C08G65/48, H01B1/06, H01M8/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA, REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2004-137449 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 13 May, 2004 (13.05.04), Claims (Family: none)	1-7
A	JP 2003-147074 A (Toyobo Co., Ltd.), 21 May, 2003 (21.05.03), Claims (Family: none)	1-7
A	JP 2003-100317 A (Hitachi, Ltd.), 04 April, 2003 (04.04.03), Claims & EP 1296398 A2 & CA 2394674 A1 & US 2003-96149 A1 & JP 2004-152776 A	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
30 November, 2004 (30.11.04)

Date of mailing of the international search report  
21 December, 2004 (21.12.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014513

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-12795 A (Toyobo Co., Ltd.), 15 January, 2003 (15.01.03), Claims (Family: none)	1-7
A	JP 2002-367629 A (Honda Motor Co., Ltd.), 20 December, 2002 (20.12.02), Claims (Family: none)	1-7
A	JP 2002-110174 A (Hitachi, Ltd.), 12 April, 2002 (12.04.02), Claims & US 2002-61431 A1 & US 6670065 B2 & US 2004-33407 A	1-7
A	JP 2001-325990 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 22 November, 2001 (22.11.01), Claims (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> C08G75/23, C08G65/48, H01B1/06, H01M8/10		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> C08G75/23, C08G65/48, H01B1/06, H01M8/10		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
CA, REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	JP 2004-137449 A(住友化学工業株式会社)2004.05.13, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2003-147074 A(東洋紡績株式会社)2003.05.21, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2003-100317 A(株式会社日立製作所)2003.04.04, 特許請求の範囲 & EP 1296398 A2 & CA 2394674 A1 & & US 2003-96149 A1 & JP 2004-152776 A	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	30.11.2004	国際調査報告の発送日
21.12.2004		
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	4 J 8930
日本国特許庁 (ISA/JP)	佐々木 秀次	
郵便番号100-8915	電話番号 03-3581-1101	内線 3455
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-12795 A(東洋紡績株式会社)2003. 01. 15, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 7
A	JP 2002-367629 A(本田技研工業株式会社)2002. 12. 20, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 7
A	JP 2002-110174 A(株式会社日立製作所)2002. 04. 12, 特許請求の範囲 & US 2002-61431 A1 & US 6670065 B2 & US 2004-33407 A	1 - 7
A	JP 2001-325990 A(三菱瓦斯化学株式会社)2001. 11. 22, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 7